

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

JPA 2000-327826

(11) Publication number: **2000327826 A**

(43) Date of publication of application: **28.11.00**

(51) Int. Cl. **C08J 9/18**
C08J 3/12
// C08L 23:14

(21) Application number: **11279662**

(22) Date of filing: **30.09.99**

(30) Priority: **16.03.99 JP 11070320**

(71) Applicant: **SEKISUI PLASTICS CO LTD**

(72) Inventor: **YAMAGATA HIROYUKI**

(54) **POLYPROPYLENE RESIN EXPANDED
MOLDING AND MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain expandable beads that have a small density, are uniform and can be controlled with respect to the heat resistance to steam, and expanded moldings, modified resin particles for expansion and expandable resin particles used to obtain the beads.

SOLUTION: The modified polypropylene resin particles can be obtained by thermally treating

polypropylene resin particles mainly composed of a propylene copolymer with ethylene and (or) other type of olefin, wherein the modified polypropylene resin particles have a main heat absorption peak temperature of a DSC curve, which is obtained by measurement through a scanning differential calorimetry, is higher by 5°C or more than a main heat absorption peak temperature of the polypropylene resin particles prior to the heat treatment.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-327826
(P2000-327826A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

| | | | |
|---------------------------|-------|--------------|-----------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーム (参考) |
| C 0 8 J 9/18 | C E S | C 0 8 J 9/18 | C E S 4 F 0 7 0 |
| 3/12 | | 3/12 | Z 4 F 0 7 4 |
| // C 0 8 L 23:14 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-279682
(22) 出願日 平成11年9月30日 (1999.9.30)
(31) 優先権主張番号 特願平11-70320
(32) 優先日 平成11年3月16日 (1999.3.16)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002440
積水化成工業株式会社
大阪市北区西天満二丁目4番4号
(72) 発明者 山形 裕之
滋賀県草津市西浜川1-8-2
(74) 代理人 100065248
弁理士 野河 信太郎
Fターム (参考) 4F070 AA15 AA16 AB23 DB01 DB03
DC03
4F074 AA24C AA25C BA31 BA32
BA35 BA36 BA37 BA38 BA39
BA40 BA42 BA45 BA53 BA56
BA57 BA58 CA34 CA38 CA49

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂発泡成形体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 密度が小さく、均一であり、水蒸気に対する耐熱性をコントロールできる発泡粒子および発泡成形体ならびにこれらを得るための発泡用改質樹脂粒子および発泡性樹脂粒子を得る。

【解決手段】 エチレンおよび (または) 他の α -オレフィンとのプロピレン共重合体を主成分とするポリプロピレン系樹脂粒子を熱処理して得られる発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子であって、走査型示差熱量測定で得られる D S C 曲線の主吸熱ピーク温度が熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度よりも 5℃ 以上高いことを特徴とする発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子、それから得られる発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体ならびにそれらの製造方法を提供する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンおよび（または）他の α -オレフィンとのプロピレン共重合体を主成分とするポリプロピレン系樹脂粒子を熱処理して得られる発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子であって、走査型示差熱量測定で得られるDSC曲線の主吸熱ピーク温度が熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度よりも5℃以上高いことを特徴とする発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子。

【請求項2】 熱処理前の主吸熱ピーク温度より7℃以上低い温度にもう一つの吸熱ピークを有する請求項1に記載の発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子。

【請求項3】 プロピレン共重合体が、ランダム共重合体である請求項1または2に記載の発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子に発泡剤を含浸させてなることを特徴とする発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子。

【請求項5】 請求項4に記載の発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を予備発泡させてなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

【請求項6】 請求項5に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて、発泡剤を含むガス雰囲気下での加圧および予備発泡を1回または複数回行うことにより得られることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

【請求項7】 請求項5または6のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を型内成形して得られることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡成形体。

【請求項8】 エチレンおよび（または）他の α -オレフィンとのプロピレン共重合体を主成分とするポリプロピレン系樹脂粒子を、該ポリプロピレン系樹脂粒子の走査型示差熱量測定で得られるDSC曲線の主吸熱ピーク温度からそれより15℃高い温度までの範囲内で熱処理することを特徴とする発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子の製造方法。

【請求項9】 請求項8に記載の方法で得られる発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子に、熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子のピカット軟化温度よりも低い温度で発泡剤を含浸させることを特徴とする発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子の製造方法。

【請求項10】 請求項9に記載の方法で得られる発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を予備発泡することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子の製造方法。

【請求項11】 請求項10に記載の方法で得られるポリプロピレン系樹脂発泡粒子を、発泡剤を含むガス雰囲気下での加圧および予備発泡を1回または複数回行うことを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子の製造方法。

【請求項12】 請求項10または11のいずれかに記載の方法で得られるポリプロピレン系樹脂発泡粒子を型

2

内成形することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子、ポリプロピレン系樹脂発泡成形体およびこれらの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、密度が小さく均一な発泡粒子を得ることを可能とする発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子および発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体ならびにそれらの製造方法に関するものである。この発明の発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子は、発泡するまでの保管時間が経過しても発泡密度の変化が少ないという長を有し、該樹脂粒子由来の発泡成形体は、実質的に無架橋であって、リサイクル性に優れ、かつ高密度が低く、水蒸気に対する耐熱性を改善できるという長を有する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】型内成形による発泡成形体の基材樹脂としてポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂あるいはポリプロピレン系樹脂が汎用されている。ところが、ポリスチレン系樹脂を基材樹脂として用いた場合には、得られる発泡成形体が脆く、耐薬品性にも劣るという問題がある。この問題を解決するものとして、ポリエチレン系樹脂を基材とした発泡成形体が提案されているが、このような樹脂を基材として用いた場合には、柔軟かつ強靱な発泡成形体が得られるけれども、低密度化のためには架橋工程が必須であり、その結果、リサイクル性が劣るという欠点がある。

【0003】ポリプロピレン系樹脂を基材とした場合には、実質的に無架橋でありながら低密度化が可能である（特公昭56-1344号公報）反面、ポリプロピレン系樹脂の軟化温度が高いため、発泡・成形時の加工温度が高くなり、発泡機及び成形機等の設備費が高額となる上、金型の耐久性が著しく悪くなるという欠点がある。また、ポリプロピレン系樹脂は、例えばポリエチレンや可塑剤などの含有量を調節することにより、得られる発泡体の水蒸気に対する耐熱性をある程度改善することはできるものの、大幅に改善することは不可能であった。さらに、ポリプロピレン系樹脂に軟質性を付与するために、ポリプロピレンとポリエチレン、ポリブタジエン等の易架橋性ポリマーとの架橋（特公昭60-28856号公報）や、ポリプロピレンの架橋（特公昭60-168632号公報および特公平3-48936号公報）等が提案されているが、特にエチレン成分が多くなると、発泡体の低密度化のために架橋工程が必須となるためリサイクル性に劣るという問題がある。

【0004】上記の樹脂はいずれもガスバリア性が低い

ため、発泡剤を含有させても短時間で発泡剤が逸散してしまうという性質がある。そのため、これらの樹脂から得られる発泡体は密度が高く不均一になりやすい。また、これらの樹脂から得られる発泡性樹脂粒子を大気中に取り出して開放後、時間が経過してから発泡させた場合は、経過時間が長くなるにつれて発泡粒子の密度が急激に高くなるという問題がある。発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法として、特公平2-59171号公報では球状の発泡性ポリオレフィン樹脂粒子を製造する方法が提案されているが、この方法では発泡用の樹脂粒子に発泡剤を含浸させるときに、樹脂粒子と発泡剤との両方を該樹脂粒子の融点-5℃以上～融点+10℃以下に加熱するため、高温・高圧に耐え得る含浸設備が必要となり、設備費が高額になるという問題がある。また、この発泡性樹脂粒子を、大気中に取り出して開放後、時間が経過してから発泡させた場合は、密度の高い発泡体となりやすく、樹脂粒子を熱処理した効果が低くなる。

【0005】また、特公平3-2890号公報には球状のポリオレフィン樹脂粒子の製造方法が記載されているが、この公報には、該樹脂粒子を大気中に取り出して開放後、時間が経過した後に発泡しても密度が高くなるのを抑えることが可能な発泡性樹脂粒子や、樹脂粒子の結晶性をコントロールすることに関しては何も開示されていない。低密度の発泡粒子を製造する方法として、発泡剤を含浸した樹脂粒子を低圧の雰囲気下に放出するドガン法（特公昭59-23731号公報）等の方法が一般に知られているが、この方法では低密度の発泡粒子を製造することができる反面、均一な密度の発泡粒子が得られにくいという問題があった。また、この方法では、樹脂粒子のピカット軟化温度以上の温度で、樹脂粒子に発泡剤を含浸させるため、高圧に耐え得る含浸設備が必要となり、設備費用が高額になるという問題がある。また、樹脂粒子どうしが合着し易くなり、固/液比を上げることができず、1バッチの製造で得られる発泡粒子の量は満足できるものではなかった。さらに、この方法により得られる発泡粒子は、走査型示差熱量測定で得られるDSC曲線の主吸熱ピーク温度が樹脂粒子の主吸熱ピーク温度と同一であるために、水蒸気に対する耐熱性をコントロールすることは不可能であった。

【0006】

【課題を解決するための手段】上述のような現状に鑑み、本発明者らは鋭意研究した結果、ポリプロピレン系樹脂粒子をその主吸熱ピーク温度からそれより15℃高い温度までの範囲内で熱処理を行い発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子を得ること、およびポリプロピレン系樹脂粒子のピカット軟化温度よりも低い温度で発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子に発泡剤を含浸させることにより、発泡するまでの保管時間が経過しても発泡粒子の密度の変化が小さい発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を得ることを見出した。そしてそのような発泡性ポリプロ

ピレン系樹脂粒子を用いて予備発泡させると、実質的に無架橋であって、リサイクル性に優れ、嵩密度が低く、水蒸気に対する耐熱性をコントロールできるポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体を得られることを見出した。なお、この発明でいう熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度とは、走査型示差熱量測定で得られるDSC曲線において吸熱ピークを示したときの温度であり、吸熱ピークが1つしかないときはそのピークの温度を、吸熱ピークが複数ある場合は最も高いピークを示すときの温度をいう。

【0007】かくして本発明によれば、エチレンおよび（または）他の α -オレフィンとのプロピレン共重合体を主成分とするポリプロピレン系樹脂粒子を熱処理して得られる発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子であって、走査型示差熱量測定で得られるDSC曲線の主吸熱ピーク温度が熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度よりも5℃以上高いことを特徴とする発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子が提供される。

【0008】また、上記の発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子に発泡剤を含浸させることを特徴とする発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子が提供される。また、上記の発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を予備発泡させることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子が提供される。また、上記のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて、発泡剤を含むガス雰囲気下での加圧および予備発泡を1回または複数回行うことにより得られることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子が提供される。また、上記のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を型内成形して得られることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡成形体が提供される。さらに、本発明によれば、エチレンおよび（または）他の α -オレフィンとのプロピレン共重合体を主成分とするポリプロピレン系樹脂粒子を、該ポリプロピレン系樹脂粒子の走査型示差熱量測定で得られるDSC曲線の主吸熱ピーク温度からそれより15℃高い温度までの範囲内で熱処理することを特徴とする発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子の製造方法が提供される。また、上記の方法で得られる発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子に、熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子のピカット軟化温度よりも低い温度で発泡剤を含浸させることを特徴とする発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子の製造方法が提供される。また、上記の方法で得られる発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を予備発泡させることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子の製造方法が提供される。また、上記の方法で得られるポリプロピレン系樹脂発泡粒子を発泡剤を含むガス雰囲気下での加圧および予備発泡を1回または複数回行うことを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子の製造方法が提供される。また、上記の方法で得られるポリプロピレン系樹脂発泡粒子を型内成形することを特徴と

するポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】この発明において使用されるポリプロピレン系樹脂粒子は、エチレンおよび（または）他の α -オレフィンとのプロピレン共重合体を主成分とし、この共重合体中のエチレンおよび（または）他の α -オレフィンの含量は0.1~20重量%が好ましく、0.5~10重量%がさらに好ましい。エチレンおよび（または）他の α -オレフィンの含量が0.1重量%未10満ではポリプロピレン樹脂に近似となり、得られる発泡成形体の柔軟性が低下するばかりでなく、発泡成形温度が高くなり、発泡機および成形機の金型の耐久性の点で好ましくない。また、エチレンおよび（または）他の α -オレフィンの含量が20重量%を超えると、発泡成形体の低密度化のためには架橋工程が必須となり、その結果、リサイクル性の点で好ましくない。

【0010】この発明において、エチレン以外の α -オレフィンとしては、例えばブテン-1、イソブテン、ペンテン-1、3-メチルブテン-1、オクテン-1、20 デセン-1、ドデセン-1等の炭素数4~12のものが挙げられる。

【0011】また、この発明において使用される熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子は、70~145℃のピカット軟化温度を有するものが好ましい。ピカット軟化温度が70℃未満であると、発泡時の流動性が大きくなり易く、発泡直後に収縮が起こりやすいので、結果的に低密度の発泡粒子が得られ難くなり好ましくない。また、このような樹脂の発泡粒子を用いて型内成形すると、成形後の収縮が起こりやすく、寸法安定性の良い発30 泡成形体を得られ難くなるので好ましくない。他方、ピカット軟化温度が145℃を超えると、発泡時の流動性が低下し易く、発泡粒子の密度が高くなり、不均一なものになる。また、このようなポリプロピレン系樹脂粒子から得られる発泡粒子は、型内で成形しても1つの成形品の中に発泡粒子と未発泡粒子が混在したものとなり、所望の緩衝性を備えた発泡成形品が得られ難い。

【0012】また、熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子のピカット軟化温度は、前記ポリプロピレン系樹脂粒子のDSC曲線における主吸熱ピーク温度より5℃以上40 低い温度であることが好ましく、10℃以上低い温度であることがさらに好ましい。熱処理前のピカット軟化温度と主吸熱ピーク温度との差が5℃未満であるようなポリプロピレン系樹脂粒子を本発明の方法により熱処理しても、得られる効果が乏しく、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を大気中に取り出して開放した後、時間が経過してから発泡した場合は発泡粒子の密度が高くなりやすい。

【0013】この発明で使用するポリプロピレン系樹脂粒子は、エチレンおよび（または）他の α -オレフィ50

ンとのプロピレン共重合体を主成分とするものであるが、プロピレンあるいはエチレンおよび（または）他の α -オレフィンと共重合し得る他の単量体を分子内に含有するものであってもよい。そのような単量体としては、環状オレフィンおよびジエン系単量体から選ばれる1種または2種以上のものが挙げられる。環状オレフィンとしては、例えばシクロペンテン、シクロヘキセン等が挙げられ、ジエン系単量体としては、例えばブタジエン、ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン、メチル-1, 4-ヘキサジエン等が挙げられる。なお、ポリプロピレン系樹脂粒子の製造に際しては、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のビニル単量体を少量使用してもよい。

【0014】この発明におけるエチレンおよび（または） α -オレフィンとプロピレンとの共重合体は、二元共重合体、三元共重合体および多元共重合体のいずれでもよい。また、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれでもよいが、ランダム共重合体が好ましく、プロピレンとエチレンあるいはブテン-1とのランダム共重合体が特に好ましい。この発明では、リサイクル性等を損なわない範囲で、ポリプロピレン系樹脂粒子に、他の熱可塑性樹脂を1種または2種以上熔融混練した樹脂粒子を使用することもできる。

【0015】そのような熔融混練し得る熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン単重合体；エチレン、 α -オレフィン、環状オレフィン、ジエン系単量体およびビニル系単量体から選ばれる1種または2種以上の単量体との二元共重合体、三元共重合体あるいは多元共重合体であって、ランダム共重合またはブロック共重合しているもの、例えば、エチレン-プロピレンランダムコポリマー、エチレン-プロピレンブロックコポリマー、エチレン-プロピレン-ブテンランダム三元共重合体等；低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリイソブテン、ポリペンテン-1、ポリメチルペンテン-1等の炭素数4~12の α -ポリオレフィン；シクロペンテン等を含む環状ポリオレフィン；1, 2-ポリブタジエン、1, 3-ポリブタジエン等の単独ジエン系重合体；ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン、メチル-1, 4-ヘキサジエン等と共重合したジエン系共重合体；ブタジエンとスチレンとのブロック共重合体およびその水添物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のビニル系単独または共重合体等が挙げられる。

【0016】以上のポリマーは、コニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダー、単軸押出機、2軸押出機等の混練機により、180~250℃でポリプロピレン系

樹脂粒子に均一に熔融混練することができる。これら混練機の中では、生産性の点から単軸および2軸押出機が好ましい。熔融混練は各々の化合物を十分に均一に混合するため、複数回行ってもよい。このようにしてなるポリプロピレン系樹脂粒子には、所望により、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、気泡調整剤等を押出し熔融混練時、熱処理時または発泡剤の含浸時にさらに添加することもできる。

【0017】本発明の発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子は、ポリプロピレン系樹脂粒子のDSC曲線における主吸熱ピーク温度からそれより15℃高い温度までの範囲内で熱処理することにより得られる。このようにして得られる発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子のDSC曲線における主吸熱ピーク温度は、熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度よりも5℃以上、好ましくは10℃以上高くなっている(図1)。また、熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子のDSC曲線における主吸熱ピーク温度より5~10℃高い温度範囲内で熱処理して得られる発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子は、DSC曲線における主吸熱ピーク温度が熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度よりも5℃以上、好ましくは10℃以上高くなっていると、熱処理前の主吸熱ピーク温度より7℃以上低い温度に、もう一つの吸熱ピークを有する(図2)。主吸熱ピーク以外にもう一つの吸熱ピークを有するこの発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子を用いると、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を大気中に取り出してから時間が経過した後で発泡させても、密度が小さい発泡粒子を得ることができる。

【0018】本発明の発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子の製造方法における熱処理は、例えば、水に難溶性の無機塩を含む水性懸濁液にポリプロピレン系樹脂粒子を分散させた後、攪拌機で攪拌し、系内を加温することにより行われる。ポリプロピレン系樹脂粒子の量は、水性懸濁液100重量部に対して100~200重量部が好ましく、70~50重量部がさらに好ましい。また、水に難溶性の無機塩としては、第3磷酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム等の無機塩が挙げられる。水に難溶性の無機塩の含量は、ポリプロピレン系樹脂粒子に対して、通常0.5~5重量%であることが好ましい。例えば第3磷酸カルシウムの場合、ポリプロピレン系樹脂粒子に対して通常0.5~2重量%が好ましい。

【0019】また、これらの水に難溶性の無機塩を使用する場合は、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダのようなアニオン系界面活性剤を併用してもよい。ポリプロピレン系樹脂粒子を熱処理するときの温度は、DSC曲線における熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度からそれより15℃高い温度までの範囲内であることが好ましく、主吸熱ピーク温度より5~10℃高い温度までの範囲内であることがさらに好ましい。こ

の温度が主吸熱ピーク温度より15℃よりも高い温度であると、発泡剤の含浸時に樹脂粒子どうしが合着しやすくなり、製造上好ましくない。また、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を大気中に取り出して開放後、時間が経過した後に発泡すると、嵩密度が高くなりやすいため好ましくない。他方、熱処理の温度が主吸熱ピーク温度よりも低い場合には、低密度の発泡粒子が得られ難くなる上、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を大気中に取り出して開放後、時間が経過した後に発泡すると、嵩密度が高くなりやすいため好ましくない。

【0020】熱処理にかかる時間は特に限定されないが、原料のポリプロピレン系樹脂粒子の大きさ(体積)、形状等により異なる。例えば、粒子の体積が3.0mm³程度である場合、熱処理時間は所定の温度に達してから0.5時間以上が好ましい。この時間が0.5時間未満であると、ポリプロピレン系樹脂粒子の中心部分と表面部分との間に熱処理のむらが発生する場合があります。得られる発泡粒子では、一つの発泡粒子内に気泡径のばらつきが生じ、そのような発泡粒子から得られる発泡成形体は所望の緩衝性を備えないおそれがある。

【0021】本発明の発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子は、通常、上記のようにして得られる発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子に、熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子のピカット軟化温度より低い温度で発泡剤を含浸させることにより得られる。このようにして、低密度の発泡粒子を得ることができ、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を大気中に取り出して開放後、時間が経過した後に発泡しても、低密度の発泡粒子が得られる。このことは、ポリプロピレン系樹脂粒子を、DSC曲線における主吸熱ピーク温度からそれより15℃高い温度までの範囲内で熱処理を行うことにより、樹脂粒子の結晶構造が変化していることが原因ではないかと推測される。そして、含浸温度が熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子のピカット軟化温度を超えると、結晶構造が安定しようとする力が働き、本発明の特長である低密度の発泡粒子が得られ難くなる上、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を大気中に取り出して開放後、時間が経過した後に発泡すると密度が高くなり、好ましくない。

【0022】発泡剤としては、常圧沸点が-50℃~含浸温度未満の範囲にある揮発性有機発泡剤、例えば、プロパン、n-ブタン、i-ブタン、n-ペンタン、i-ペンタン、シクロペンタン、ペンテン、ヘキサン等の炭化水素、メチレンクロライド、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、モノクロロジフルオロメタン、1,2-ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素、あるいは二酸化炭素、空気等の無機ガス系発泡剤等が挙げられ、これらの発泡剤は単独で、または2種以上混合して使用することができるが、中でもイソブタンが特に好ましい。発泡剤の添加量は、発泡剤の種類によつ

でも異なるが、通常、発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子に対して10～50重量%が好ましい。例えばイソブタンの場合は、発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子に対して約20～30重量%が好ましい。

【0023】これらの発泡剤を本発明の発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子に含浸させる方法は特に限定されず、水懸濁液系でも気相系でもよい。これらの方法のうち、水懸濁液中で含浸させる場合には、水に難溶性の無機塩を含む懸濁液が用いられ、発泡剤の他に、発泡性樹脂粒子を形成する際に通常用いられる各種の添加剤、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダのような界面活性剤、発泡助剤（溶剤、可塑剤）、滑剤等を添加してもよい。水に難溶性の無機塩としては、前記の熱処理における無機塩と同様のものが例示される。発泡助剤としては、例えば、トルエン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、イソパラフィン等が挙げられる。これらの発泡助剤は、通常、発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子に対して0.1～5重量%程度添加される。

【0024】発泡剤の含浸時間は特に限定されないが、発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子の大きさ（体積）、形状等により変動し、例えば、粒子の体積が3.0mm³程度である場合、所定の温度に達してから3時間以上、好ましくは4時間以上含浸が行われる。含浸時間が所定の温度に達してから3時間未満であると、発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子の中心部分に芯と呼ばれる未含浸部分ができ易く、発泡粒子とした際に、一つの発泡粒子内に発泡部分と未発泡部分が混在し、そのような発泡粒子から得られる発泡成形体は所望の緩衝性を備えない場合がある。

【0025】なお、発泡剤の含浸は、ポリプロピレン系樹脂粒子の熱処理の後、いったん冷却し、次いで該樹脂粒子のピカット軟化温度より低い温度まで加温して行ってもよいが、熱処理時の温度がポリプロピレン系樹脂粒子のピカット軟化温度よりも低い温度まで下がったときに引き続いて行ってもよい。

【0026】この発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、上記の発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を予備発泡することにより得られる。その方法としては、例えば、予備発泡装置内で蒸気圧0.5～5.0kgf/cm²G程度の水蒸気を圧入することによって行うことができる。圧入時間は、20～90秒が一般である。予備発泡は、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を常温で1日程度放置した後に行うのが好ましい。また、より高密度の低いポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得るためには、上記のようにして得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子を、発泡剤を含むガス雰囲気下（圧力1.0～50kgf/cm²G）に1～50時間、好ましくは4～50時間保って加圧したのち、予備発泡させる工程を1回ないし複数回行うことが好ましい。この際用いられる発泡剤としては、前記と同様に、例えば、プロパン、n-ブ

タン、i-ブタン等の炭化水素、ジクロロジフルオロメタン、モノクロロジフルオロメタン、1,2-ジクロロジフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素等の常圧沸点が-50～含浸温度未満の範囲にある揮発性有機発泡剤、または二酸化炭素、空気等の無機ガス系発泡剤等が挙げられ、これらの発泡剤は単独で、または二種以上混合して使用することができる。そして、予備発泡の方法も、前記と同様である。この発明のポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、以上のようにして得られるポリプロピレン系樹脂発泡粒子を型内成形することにより得られる。型内成形は、所望の形状を有し、かつ発泡粒子を閉鎖し得るが、密閉し得ない金型内で、例えば、蒸気圧0.5～5.0kgf/cm²G程度の水蒸気を型内に圧入することによって行うことができる。発泡成形後、型を水冷または空冷し、成形体を型から取り出すことによりポリプロピレン系樹脂発泡成形体得られる。なお、型内成形は、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を常温で1日程度放置し、次いで、発泡剤を含むガス雰囲気下（圧力1.0～50kgf/cm²G）で1～24時間程度、好ましくは4～24時間程度保持した後に行うのが好ましい。

【実施例】この発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、この発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

【0027】実施例1

（発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子の製造方法）

【0028】内容積100Lのオートクレーブに、水50L、分散剤としての第3燐酸カルシウム600g、活性剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ30gを入れ、さらに気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド15gを入れて水性媒体とした。また、エチレン成分4重量%、走査型示差熱量測定で得られるDSC曲線の主吸熱ピーク温度が135℃、ピカット軟化温度117℃であるポリプロピレン-エチレンランダム共重合樹脂を単軸押出機にて長さ2.0mm、直径1.5mmのペレット状としたもの（ポリプロピレン系樹脂粒子）30kgを上記の水性媒体に懸濁させ、攪拌速度150rpmで攪拌した。その後、混合物を145℃まで加温し、その温度で1時間以上保ったのち、40℃まで冷却し、脱水して生成物を取り出し、発泡用改質ポリプロピレン樹脂粒子を得た。

【0029】この発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子のDSC曲線の主吸熱ピーク温度は156℃であり、熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度よりも21℃高かった。また、この発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子は、主吸熱ピークの他にもう一つ吸熱ピークを有し、その吸熱ピーク温度は123℃であった。

（発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子の製造方法）次に内容積5Lのオートクレーブに、水3L、分散剤としての

第3磷酸カルシウム30g、界面活性剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1gを入れて水性媒体とした。上記で得られた発泡用改質ポリプロピレン樹脂粒子1kgをこの水性媒体に懸濁させ、攪拌速度350rpmで攪拌した。その後、イソブタン250gを窒素圧を利用して圧入した。その後、混合物を80℃まで加温し、その温度で4時間以上保ち、25℃まで冷却した後、脱水して生成物を取り出し、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を得た。

【0030】得られた発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子をオートクレーブから取り出し、脱水して、10分、30分および60分経過したときの発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を、それぞれ予備発泡機にて、水蒸気圧0.5~5.0kgf/cm²Gの雰囲気下で30秒間加熱して予備発泡し、各発泡粒子を得た。そして各発泡粒子の嵩密度をそれぞれ測定した。測定した嵩密度のうち最も小さい数値のものをそれぞれ表1に示す。これらの発泡粒子は密度が低くて、均一であり、さらに発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を大気中に放出して開放後、時間が経過した後に発泡しても、得られる発泡粒子の密度はほとんど変化しなかった。この実施例においてDSC曲線は次の方法によって得た。

【0031】すなわち、熱処理を施す前のポリプロピレン系樹脂粒子3~7mgを走査型示差熱量測定機(SEIKO DSC 200 型)を用いて30~220℃まで10℃/分の昇温速度で加温したときに得られるDSC曲線から該樹脂粒子の主吸熱ピーク温度を求めた。

【0032】図1から明らかなように走査型示差熱量測定で得られるDSC曲線の熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度からそれより15℃高い温度までの範囲内で熱処理が行われた発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子は、主吸熱ピーク温度が熱処理前と比較して5℃以上高温側に移動していた。

【0033】ポリプロピレン系樹脂粒子をDSC曲線における主吸熱ピーク温度より5℃高い温度から10℃高い温度までの範囲内で熱処理することにより得られた発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子は、DSC曲線の主吸熱ピーク温度が熱処理前のものよりも5℃以上移動し、更に7℃以上低温側に他の吸熱ピークを有していた(図2)。このような発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子を使用すれば、これにより得られる発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を大気中に開放して、時間が経過した後に発泡しても、嵩密度の変化が極めて少ないことがわかる。

【0034】また、一度DSC曲線の主吸熱ピーク温度を測定したポリプロピレン系樹脂粒子を220~30℃まで10℃/分の降温速度で冷却し、再度、走査型示差熱量測定機(SEIKO DSC 200 型)を用いて30~220℃まで10℃/分の昇温速度で加温したときに得られるDSC曲線の主吸熱ピーク温度は熱処理前の該樹脂粒子

の主吸熱ピーク温度とほぼ一致することから、発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度がポリプロピレン系樹脂粒子のものより高温側に移動するのは、上記範囲内の温度で熱処理が行われたために生じた現象であると理解できる。

【0035】ピカット軟化温度は、JIS K-7206に準拠した方法によって得た。すなわち、射出成形機で作成した縦30mm、横40mm、厚さ5mmの板状試験片から、縦10mm、横10mm、厚さ5mmの試験試料を切り出し、ヒートデストーションテスター

(株)東洋精機製作所製)を用いて、加熱槽中の試験片に垂直に置いた針状圧子を通じて、250gの荷重を加えながら10℃/分で伝熱媒体を昇温させ、針状圧子が1mm進入したときの伝熱媒体の温度をピカット軟化温度とした。

【0036】発泡粒子の嵩密度は、JISK6767に準拠した方法により、以下の算式により求めた。

嵩密度(g/cm³)=W/V

V:発泡粒子の嵩体積(cm³)

W:発泡粒子の質量(g)

【0037】実施例2・3

熱処理時の温度が表1に示すとおりである以外は、実施例1と同様の方法で発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を得た。熱処理を施した後の発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子のDSC曲線の主吸熱ピーク温度は実施例2が147℃で、実施例3が140℃であった。これらの発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子では、実施例1の主吸熱ピーク以外のもう一つの吸熱ピークに相当する明確なピークは認められなかった。

【0038】得られた発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を取り出してから、10分、30分および60分経過したときの発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を、それぞれ予備発泡し、各発泡粒子を得た。そして各発泡粒子の嵩密度をそれぞれ測定した。測定した嵩密度のうち最も小さい数値のものをそれぞれ表1に示す。

実施例4・5

発泡剤を含浸させるときの温度が表1のとおりである以外は、実施例1と同様の方法で発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を得た。

【0039】得られた発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を取り出してから、10分、30分および60分経過したときの発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を、それぞれ予備発泡し、各発泡粒子を得た。そして各発泡粒子の嵩密度をそれぞれ測定した。測定した嵩密度のうち最も小さい数値のものをそれぞれ表1に示す。

実施例6・7

エチレン含有量、熱処理温度、含浸温度および含浸圧力が表1に示すとおりである以外は、実施例1と同様の方法で発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を得た。

【0040】得られた発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子

を取り出してから、10分、30分および60分経過したときの発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を、それぞれ予備発泡し、各発泡粒子を得た。そして各発泡粒子の嵩密度をそれぞれ測定した。測定した嵩密度のうち最も小さい数値のものをそれぞれ表1に示す。

実施例8

ポリプロピレン系樹脂粒子として、表1に示すプロピレン-エチレンブロック共重合体樹脂を用いて、熱処理温度、含浸温度および含浸圧力を表1のとおりにした以外は、実施例1と同様の方法で発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を得た。

【0041】得られた発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を取り出してから、10分、30分および60分経過したときの発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を、それぞれ予備発泡し、各発泡粒子を得た。そして各発泡粒子の嵩密度をそれぞれ測定した。測定した嵩密度のうち最も小さい数値のものをそれぞれ表1に示す。表1から明らかなように、各実施例では、熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子のピカット軟化温度よりも低い温度で発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子に発泡剤を含浸させてい

て、各実施例で得られた発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子は、実質的に無架橋であって、リサイクル性に優れていた。

【0042】各実施例により製造された発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子は大気中に取り出して開放後、時間が経過した後に発泡しても嵩密度の低下が極めて少なく、

さらにこれらの樹脂粒子から製造される発泡粒子は、密度が小さく、均一であった。すなわち、本発明の発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子は、圧力開放後の経時変化に対して、発泡粒子の嵩密度の変化が極めて少ない特長を有している。

【0043】比較例1・2

熱処理時の温度が表1に示すとおりである以外は、実施例1と同様の方法で発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を得た。得られた発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を取り出してから、10分、30分および60分経過したときの発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を、それぞれ予備発泡し、各発泡粒子を得た。そして各発泡粒子の嵩密度をそれぞれ測定した。測定した嵩密度のうち最も小さい数値のものをそれぞれ表1に示す。

【0044】比較例3

表1に示すとおりのエチレン含有量であるポリプロピレン系樹脂粒子を用いて、熱処理温度を表1のとおりにした以外は、実施例1と同様の方法で発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子の製造を試みた。その結果を表1に示す。

【0045】比較例4

熱処理を行わなかった以外は、実施例1と同様の方法で発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を得、該発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子の発泡を試みた。その結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

| | エチレン成分含有量(重量%) | 共重合体の種類 | 熱処理前の吸熱ピーク温度(℃) | ピカット軟化温度(℃) | 熱処理温度(℃) | 熱処理後のピーク温度(℃) | | 含浸温度(℃) | 含浸圧力(kgf/cm ² G) | 経時変化による発泡粒子の嵩密度(g/cm ³) | | | | | 総合判定 |
|------|----------------|---------|-----------------|-------------|----------|---------------|------------|---------|-----------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|---------|------|
| | | | | | | 最も高い吸熱ピーク | 新たに発生したピーク | | | 圧力開放直後 | 10分後 | 30分後 | 60分後 | 最大値-最小値 | |
| 実施例1 | 4 | ランダム | 135 | 117 | 145 | 156 | 123 | 80 | 13 | 0.043 | 0.045 | 0.048 | 0.050 | 0.007 | ○ |
| 実施例2 | 4 | ランダム | 135 | 117 | 135 | 147 | — | 80 | 13 | 0.059 | 0.067 | 0.077 | 0.081 | 0.032 | △ |
| 実施例3 | 4 | ランダム | 135 | 117 | 150 | 140 | — | 80 | 13 | 0.058 | 0.063 | 0.071 | 0.083 | 0.027 | △ |
| 実施例4 | 4 | ランダム | 135 | 117 | 145 | 156 | 123 | 40 | 6 | 0.043 | 0.045 | 0.048 | 0.050 | 0.007 | ○ |
| 実施例5 | 4 | ランダム | 135 | 117 | 145 | 156 | 123 | 115 | 21 | 0.043 | 0.048 | 0.050 | 0.053 | 0.010 | ○ |
| 実施例6 | 0.5 | ランダム | 150 | 145 | 155 | 180 | 140 | 100 | 18 | 0.056 | 0.063 | 0.067 | 0.071 | 0.015 | △ |
| 実施例7 | 20 | ランダム | 135 | 70 | 140 | 150 | 128 | 40 | 6 | 0.059 | 0.063 | 0.067 | 0.077 | 0.018 | △ |
| 実施例8 | 0.5 | ブロック | 155 | 145 | 160 | 185 | 143 | 100 | 18 | 0.063 | 0.071 | 0.077 | 0.083 | 0.020 | △ |
| 比較例1 | 4 | ランダム | 135 | 117 | 130 | 135 | — | 80 | 13 | 0.083 | 0.125 | 0.250 | 0.500 | 0.417 | × |
| 比較例2 | 4 | ランダム | 135 | 117 | 155 | — | — | — | — | 熱処理時に粒子同士が溶融合着する | | | | | × |
| 比較例3 | 30 | ランダム | 135 | 55 | 140 | — | — | — | — | 熱処理時に粒子同士が溶融合着する | | | | | × |
| 比較例4 | 4 | ランダム | 135 | 117 | — | 135 | — | 80 | 13 | 未発泡 | | | | | ×× |

(注釈) ○ 経時による発泡粒子の嵩密度の変化が少ない
 △ 経時による発泡粒子の嵩密度の変化は少ないが開放直後の発泡粒子の嵩密度が高くなる
 × 経時による発泡粒子の嵩密度の変化が大きい
 ×× 未発泡もしくは未発泡粒子が存在する

【0047】表1から明らかなように、熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度からそれより15℃高い温度までの範囲内で熱処理が施されて得られた発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子に、熱処理前のポリプロピレン系樹脂粒子のピカット軟化温度よりも低

い温度で発泡剤を含浸させた発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子は、大気中に取り出して開放した後、時間が経過して発泡しても、経過時間による嵩密度の変化が極めて少ない。さらに、この発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子から製造される発泡粒子は、密度が小さく、均一なもの

であった。

【0048】実施例9

実施例1と同様の方法で得られた発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を脱水し、予備発泡機に入れ、蒸気圧4.3 kgf/cm² Gの水蒸気を30秒程度圧入することによってポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得た。さらに、得られた発泡粒子を発泡剤を含むガス雰囲気下(5.0 kgf/cm² G)で1日間保持した後、型内に入れ、蒸気圧4.4 kgf/cm² Gの水蒸気を30秒程度圧入することによってポリプロピレン系樹脂発泡成形体を得た。得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体の水蒸気に対する耐熱性をそれぞれ測定した。ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の水蒸気に対する耐熱性は、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子の予備発泡時に必要な蒸気圧を測定し、その蒸気圧を水蒸気に対する発泡粒子の耐熱性とした。また、ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の水蒸気に対する耐熱性は、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の型内成形時に必要な蒸気圧を測定し、その蒸気圧を水蒸気に対する発泡成形体の耐熱性とした。

【0049】実施例10~12

熱処理時の温度が表2に示すとおりである以外は、実施例9と同様の方法でポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体を得た。また、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡粒子の水蒸気に対する耐熱性をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

【0050】実施例13・14

発泡剤を含浸させたときの温度が表2に示すとおりである以外は、実施例9と同様の方法でポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体を得た。また、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡粒子の水蒸気に対する耐熱性をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

【0051】実施例15・16

エチレン含有量が表2に示すとおりである以外は、実施例9と同様の方法でポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体を得た。また、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡粒子の水蒸気に対する耐熱性をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

【0052】実施例17

実施例9で得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子を、発泡剤を含むガス雰囲気下(5.0 kgf/cm² G)で1日間保ち、大気中に取り出した後、蒸気圧4.4 k

gf/cm² Gの水蒸気を30秒程度圧入することによってさらに予備発泡し、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得た。また、さらに、このポリプロピレン系樹脂発泡粒子を、発泡剤を含むガス雰囲気下(5.0 kgf/cm² G)で1日間保ち、大気中に取り出した後、蒸気圧4.3 kgf/cm² Gの水蒸気を形内に30秒程度圧入することによって型内成形し、ポリプロピレン系樹脂発泡成形体を得た。また、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を予備発泡させるときに必要な蒸気圧(1回目、2回目)および型内成形時に必要な蒸気圧をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。各実施例で得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、実質的に無架橋であって、リサイクル性に優れ、表2から明らかなように、低い嵩密度を呈していた。また、図3に示すように、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の水蒸気に対する耐熱性(主吸熱ピーク温度が135℃であるポリプロピレン系樹脂粒子から得られる発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子の予備発泡時の蒸気圧力)は、ポリプロピレン系樹脂粒子の熱処理温度の変化に従って変化するため、熱処理温度を調節することによりコントロールできることが分かった。

【0053】比較例5・6

ポリプロピレン系樹脂粒子の熱処理温度が表2に示すとおりである以外は、実施例9と同様の方法でポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体を得た。また、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡粒子の水蒸気に対する耐熱性をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

【0054】比較例7

発泡剤を含浸させたときの温度が表2に示すとおりである以外は、実施例9と同様の方法でポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体を得た。また、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡粒子の水蒸気に対する耐熱性をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

【0055】比較例8

ポリプロピレン系樹脂粒子の熱処理を行わなかった以外は、実施例9と同様の方法でポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体を得た。また、発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡粒子の水蒸気に対する耐熱性をそれぞれ測定した。その結果を表2に示す。

【0056】

【表2】

| | 发泡成分含有量(重量%) | 发泡前の吸熱ピーク温度(℃) | 发泡時の吸熱ピーク温度(℃) | 发泡後の主吸熱ピーク温度(℃) | 发泡後の温度(℃) | 发泡時の蒸気圧力(kgf/cm ² G) | 予備発泡 | | | | 成形時の蒸気圧力(kgf/cm ² G) | 適合判定 | | |
|-------|--------------|----------------|----------------|-----------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------|---|---|
| | | | | | | | 1回目 | | 2回目 | | | | | |
| | | | | | | | 发泡時の蒸気圧力(kgf/cm ² G) | 发泡時の蒸気圧力(kgf/cm ² G) | 发泡時の蒸気圧力(kgf/cm ² G) | 发泡時の蒸気圧力(kgf/cm ² G) | | | | |
| 実施例9 | 4 | 135 | 117 | 145 | 156 | 80 | 4.3 | 0.059 | — | — | 4.4 | ○ | | |
| 実施例10 | 4 | 135 | 117 | 135 | 147 | 80 | 3.3 | 0.057 | — | — | 3.4 | ○ | | |
| 実施例11 | 4 | 135 | 117 | 140 | 153 | 80 | 4.0 | 0.059 | — | — | 4.1 | ○ | | |
| 実施例12 | 4 | 135 | 117 | 150 | 140 | 80 | 3.0 | 0.059 | — | — | 3.1 | ○ | | |
| 実施例13 | 4 | 135 | 117 | 145 | 156 | 40 | 4.3 | 0.058 | — | — | 4.4 | ○ | | |
| 実施例14 | 4 | 135 | 117 | 145 | 156 | 115 | 4.0 | 0.058 | — | — | 4.1 | ○ | | |
| 実施例15 | 0.5 | 150 | 145 | 155 | 160 | 100 | 5.0 | 0.058 | — | — | 5.2 | ○ | | |
| 実施例16 | 20 | 135 | 70 | 140 | 150 | 40 | 3.5 | 0.059 | — | — | 3.5 | ○ | | |
| 実施例17 | 4 | 135 | 117 | 145 | 156 | 80 | 4.3 | 0.059 | 4.4 | 0.025 | 4.3 | ○ | | |
| 比較例5 | 4 | 135 | 117 | 130 | 135 | 80 | 2.5 | 0.111 | — | — | 2.5 | × | | |
| 比較例6 | 4 | 135 | 117 | 155 | — | — | 熱処理時に粒子同士が融合する | | | | | | × | |
| 比較例7 | 4 | 135 | 117 | 145 | 156 | 120 | 3.0 | 0.083 | — | — | 3.1 | × | | |
| 比較例8 | 4 | 135 | 117 | — | 135 | 80 | 2.5 | 未発泡粒子が存在する | | | | | | × |

(注釈) ○ 低密度の発泡粒子が得られ、改質の効果がある
 × 低密度の発泡粒子が得られ無い
 ×× 未発泡粒子が存在もしくは製造上の問題が発生する

【0057】表2から明らかなように、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、ポリプロピレン系樹脂粒子の熱処理温度を調節することにより、水蒸気に対する耐熱性をコントロールできることが分かる。

【0058】

【発明の効果】本発明の発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子は実質的に無架橋であり、リサイクル性に優れ、大気中に取り出して開放し、時間が経過した後に発泡しても高密度の変化が極めて少ない発泡粒子が得られる。さらに、この樹脂粒子から製造されるポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、実質的に無架橋であって、リサイクル性に優れ、密度が小さく、均一なものであり、ポリプロピレン系樹脂粒子の

熱処理温度を調節することにより、水蒸気に対する耐熱性をコントロールすることができる。

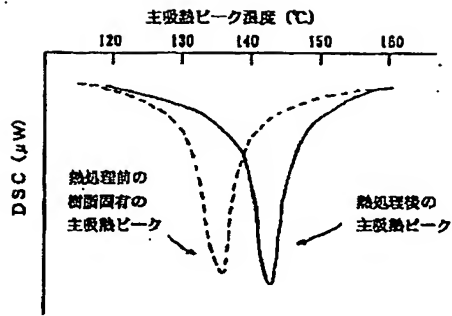
【図面の簡単な説明】

【図1】DSC曲線のポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度および発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子の主吸熱ピーク温度を示すグラフである。

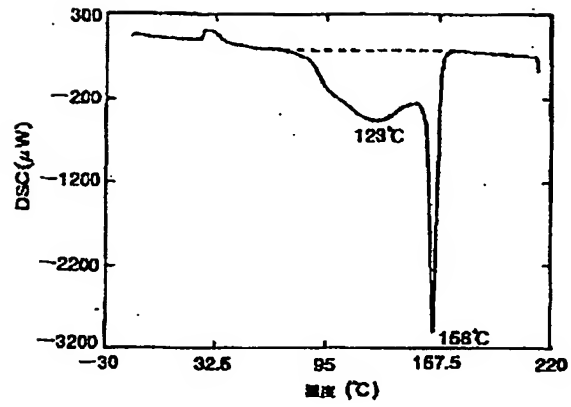
【図2】DSC曲線において、主吸熱ピーク以外にも一つの吸熱ピークを有する発泡用改質ポリプロピレン系樹脂粒子のグラフである。

【図3】主吸熱ピークが135℃であるポリプロピレン系樹脂粒子の熱処理温度とこの樹脂から得られる発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子の予備発泡時の蒸気圧力との関係を示すグラフである。

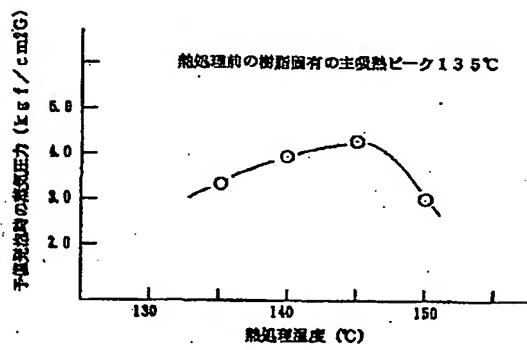
【図 1】



【図 2】



【図 3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.